



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 503 422 A1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **92103538.2**

(51) Int. Cl. 5: **C08F 232/08**

(22) Anmeldetag: **02.03.92**

(30) Priorität: **09.03.91 DE 4107682**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
16.09.92 Patentblatt 92/38

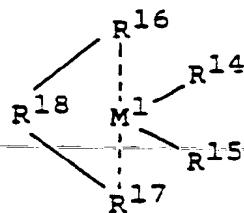
(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE ES FR GB GR IT LI NL SE

(71) Anmelder: **HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT**
Postfach 80 03 20
W-6230 Frankfurt am Main 80(DE)

(72) Erfinder: **Brekner, Michael-Joachim, Dr.**
Geisenheimer Strasse 90
W-6000 Frankfurt am Main 71(DE)
Erfinder: Osan, Frank, Dr.
Hattersheimer Strasse 27-29
W-6233 Kelkheim (Taunus)(DE)
Erfinder: Rohrmann, Jürgen, Dr.
Hainpfad 5
W-6233 Kelkheim (Taunus)(DE)
Erfinder: Antberg, Martin, Dr.
Sachsenring 10
W-6238 Hofheim am Taunus(DE)

(54) **Verfahren zur Herstellung chemisch einheitlicher Cycloolefincopolymeren.**

(57) Chemisch einheitliche Cycloolefincopolymeren von polycyclischen Olefinen, wie z.B. Norbornen oder Tetracyclododecen, mit Cycloolefinen und/oder acyclischen Olefinen erhält man ohne Ringöffnung und in hoher Raum-Zeit-Ausbeute, wenn man ein Katalysatorsystem verwendet, das aus einem Aluminoxan und einer stereorigiden Metallocenverbindung eines Elements der Gruppen IVb bis VIb der Formel



besteht, wobei der Teil des Metallocenmoleküls, der durch M¹ und die Substituenten R¹⁶-R¹⁷ gebildet wird, C₁-Symmetrie aufweist oder in der meso-Form vorliegt.

EP 0 503 422 A1

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung von Copolymeren von polycyclischen Olefinen, wobei keine Ringöffnung erfolgt.

Es ist bekannt, daß polycyclische Olefine mittels verschiedener Ziegler-Katalysatoren polymerisiert werden können. Die Polymerisation verläuft in Abhängigkeit vom Katalysator über Ringöffnung (vgl. US 4 5 178 424) oder Öffnung der Doppelbindung (vgl. EP-A 156 464, EP-A 283 164, EP-A-203 799).

Der Nachteil einer ringöffnenden Polymerisation besteht darin, daß das erhaltene Polymerisat Doppelbindungen enthält, die zu Kettenvernetzungen führen können und damit die Verarbeitbarkeit des Materials durch Extrudieren oder Spritzgießen erheblich einschränken.

Die Polymerisation unter Öffnung der Doppelbindung führt bei cyclischen Olefinen zu einer relativ 10 niederen Polymerisationsgeschwindigkeit (Umsatzrate).

Eine gewisse Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit wurde durch die Verwendung löslicher Metallocenverbindungen wie Bis-(Cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid erreicht (vgl. JP 61-221206).

Als Katalysator läßt sich bei cyclischen Olefinen eine stereorigide chirale Metallocenverbindung wie z.B. Ethylen-bis(indenyl)zirkoniumdichlorid (vgl. EP-A 283164) oder Dimethylsilyl-bis(indenyl)zirkoniumdichlorid 15 (vgl. ZA 90/5308) verwenden, wobei die Polymerisation unter Erhalt des Ringes erfolgt.

Die Glastemperatur amorpher Copolymeren korreliert mit den Einbauraten der Comonomere in das Polymer. Beispielsweise erhöht sich die Glastemperatur von Norbornen/Ethylen-Copolymeren pro Molprozent Norbornen im Polymer um 4 bis 5 Kelvin. Die Glastemperatur ist ein indirektes Maß für die Wärmeformbeständigkeit.

20 Versuche haben gezeigt, daß die erzielten Einbauverhältnisse bei Verwendung herkömmlicher Metallocenkatalysatoren sehr empfindlich durch die Reaktionsparameter wie Monomerkonzentration, Druck und Temperatur beeinflußt werden.

Bei diskontinuierlicher Polymerisation ist die chemische Einheitlichkeit der Produkte stark umsatzabhängig.

25 Bei kontinuierlichem Betrieb ist eine relativ lange Anfahrperiode notwendig, um zu stationären Reaktionsbedingungen zu kommen. Die in dieser Phase entstandenen chemisch uneinheitlichen Produkte liegen in der Regel außerhalb der für Handelsprodukte geforderten Spezifikationen.

In beiden Fällen ist eine geringere Empfindlichkeit der Katalyse auf Veränderungen der Reaktionsparameter wünschenswert, um Zeit und Abfall einzusparen und um höhere Raum-Zeit-Ausbeuten zu erzielen.

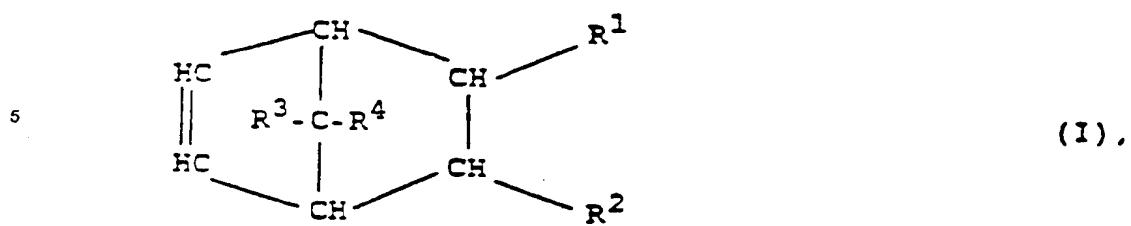
30 Statistische Copolymeren sind durch eine statistische Verteilung der Comonomereinheiten in der Polymerkette gekennzeichnet. Dies ist eine höhere Fluktuation der Dichte des Materials zur Folge als dies bei Homopolymeren oder alternierenden Copolymeren gegeben ist. Dichte-Fluktuationen erhöhen jedoch den Streulichtanteil und mindern die Transparenz. Anwendungen, bei denen, wie bei Lichtwellenleitern, höchste Anforderungen an die Lichtdurchlässigkeit gestellt werden, sind dadurch eingeschränkt. Auch hier sind 35 daher in hohem Maß chemisch einheitliche Produkte wünschenswert.

Unter chemischer Einheitlichkeit wird ein nahezu konstantes Einbauverhältnis der Monomeren in das Copolymer - über die jeweilige Polymerkette als auch über die Gesamtzahl der gebildeten Ketten (über die Polymerisationszeit) - verstanden. So steigt die chemische Einheitlichkeit in dem Maße wie sich die Copolymeren in ihrem Aufbau von einer statistischen zu einer alternierenden Monomerabfolge nähern.

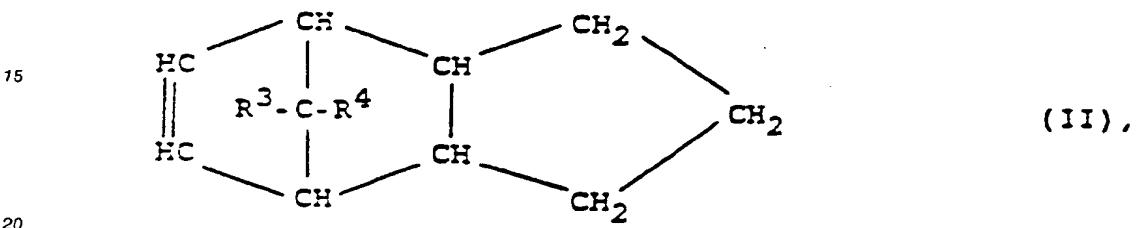
40 Es bestand daher die Aufgabe, ein Verfahren zur Herstellung von Cycloolefincopolymeren zu finden, das, basierend auf der Polymerisation über die Doppelbindung, bei hoher Raum-Zeit-Ausbeute chemisch einheitliche Copolymeren liefert, wobei gleichzeitig Veränderungen der Reaktionsparameter auf die chemische Einheitlichkeit der Produkte einen geringeren Einfluß haben als bei bekannten Verfahren.

Es wurde gefunden, daß mit speziellen Metallocenkatalysatoren diese Aufgabe gelöst werden kann.

45 Die Erfindung betrifft daher ein Verfahren zur Herstellung eines Cycloolefincopolymers durch Polymerisation von 0,1 bis 99,9 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Monomeren, mindestens eines Monomers der Formeln I, II, III, IV, V oder VI



10



20

25

30

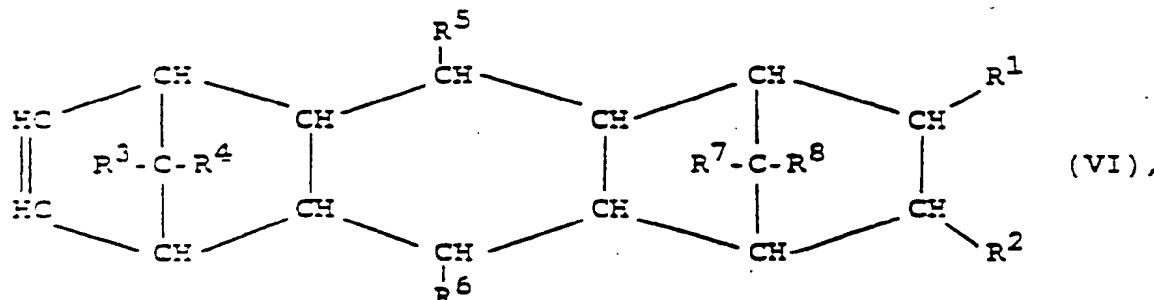
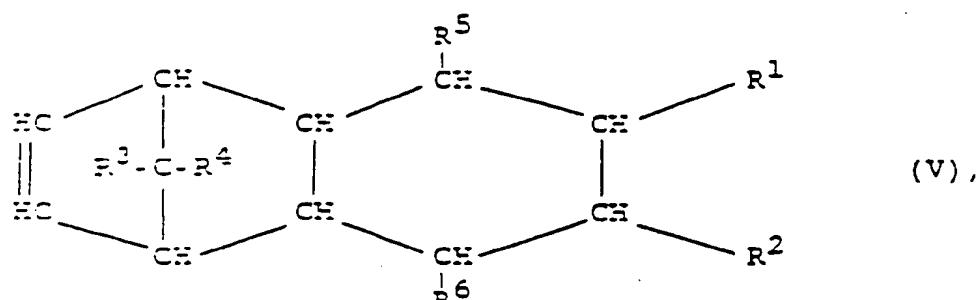
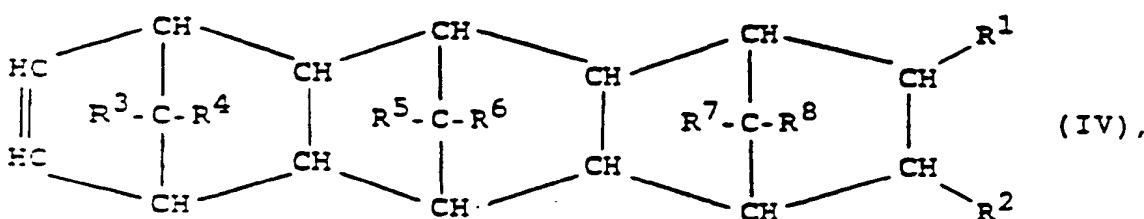
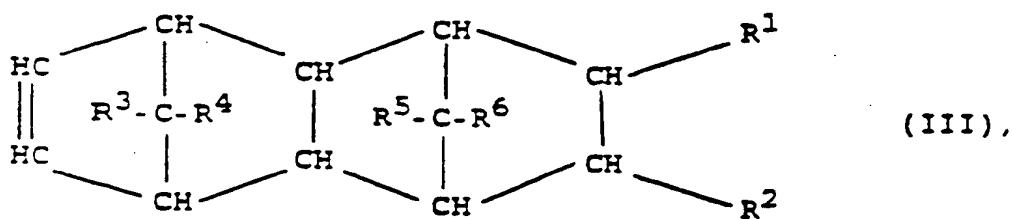
35

40

45

50

55



45 worin R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷ und R⁸ gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, einen C₆-C₁₆-Aryl- oder einen C₁-C₈-Alkylrest bedeuten, wobei gleiche Reste in den verschiedenen Formeln eine unterschiedliche Bedeutung haben können,

0 bis 99,9 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Monomeren, eines Cycloolefins der Formel VII

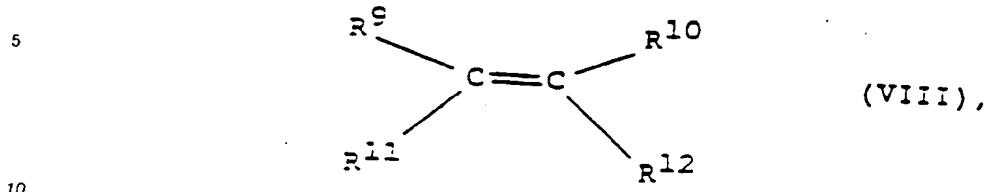


55

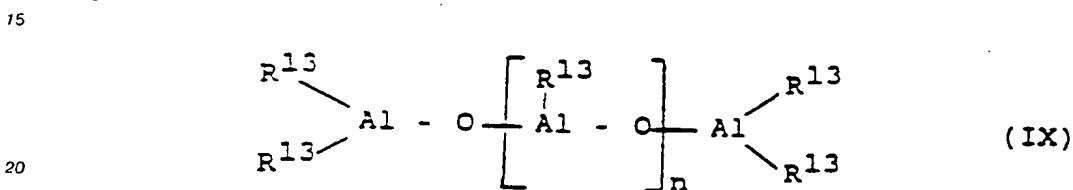
worin n eine Zahl von 2 bis 10 ist, und

0 bis 99,9 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Monomeren, mindestens eines acyclischen Olefins

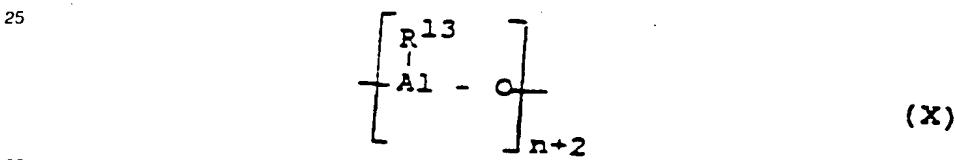
der Formel VIII



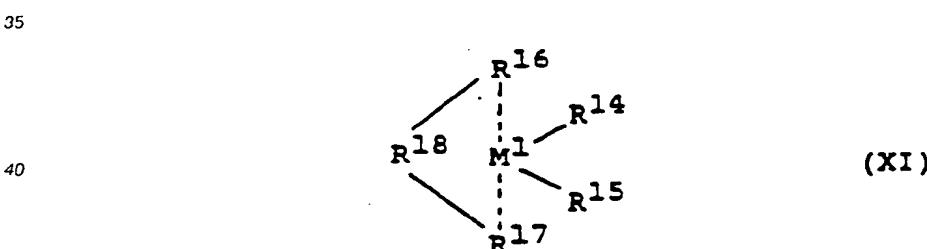
worin R⁹, R¹⁰, R¹¹ und R¹² gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder einen C₁-C₈-Alkylrest bedeuten, bei Temperaturen von -78 bis 150°C und einem Druck von 0,01 bis 64 bar, in Gegenwart eines Katalysators, welcher aus einem Aluminoxan der Formel IX



für den linearen Typ und/oder der Formel X



für den cyclischen Typ, wobei in den Formeln IX und X die Reste R¹³ gleich oder verschieden sind und eine C₁-C₆-Alkylgruppe oder Phenyl oder Benzyl bedeuten und n eine ganze Zahl von 0 bis 50 ist, und einem Metallocen der Formel XI



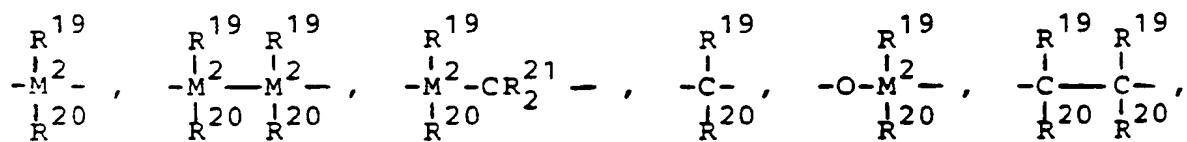
45 besteht, worin

M¹ Titan, Zirkon, Hafnium, Vanadium, Niob oder Tantal ist,

R¹⁴ und R¹⁵ gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C₁-C₁₀-Alkylgruppe, eine C₁-C₁₀-Alkoxygruppe, eine C₆-C₁₀-Arylgruppe, eine C₆-C₁₀-Aryloxgruppe, eine C₂-C₁₀-Alkenylgruppe, eine C₇-C₄₀-Arylalkylgruppe, eine C₇-C₄₀-Alkylarylguppe oder eine C₈-C₄₀-Arylalkenylgruppe bedeuten,

R¹⁶ und R¹⁷ gleich oder verschieden sind und einen ein- oder mehrkernigen Kohlenwasserstoffrest, welcher mit dem Zentralatom M¹ eine Sandwichstruktur bilden kann, bedeuten,

R¹⁸



= BR¹⁹, = AIR¹⁹, -Ge-, -Sn-, -O-, -S-, = SO₂, = NR¹⁹,
 = CO, = PR¹⁹ oder = P(O)R¹⁹ ist, wobei R¹⁹, R²⁰ und R²¹

10 gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C₁-C₁₀-Alkylgruppe, eine C₁-C₁₀-Fluoralkylgruppe, eine C₆-C₁₀-Fluorarylgruppe, eine C₆-C₁₀-Arylgruppe, eine C₁-C₁₀-Alkoxygruppe, eine C₂-C₁₀-Alkenylgruppe, eine C₇-C₄₀-Arylalkylgruppe, eine C₈-C₄₀ Arylalkenylgruppe oder eine C₇-C₄₀-Alkylarylgruppe bedeuten oder R¹⁹ und R²⁰ oder R¹⁹ und R²¹ jeweils mit den sie verbindenden Atomen einen Ring bilden, und

15 M² Silizium, Germanium oder Zinn ist, dadurch gekennzeichnet, daß der Teil des Metallocenmoleküls, der durch M¹ und die Substituenten R¹⁶-R¹⁷ gebildet wird, C₁-Symmetrie aufweist oder, falls R¹⁶ und R¹⁷ gleich sind, in der meso-Form vorliegt.

Dabei steht Alkyl für geradkettiges oder verzweigtes Alkyl.

20 Das monocyclische Olefin VII kann für die Zwecke der Erfindung auch substituiert sein (z.B. durch Aryl- oder Alkyreste).

Bevorzugt wird im flüssigen Cycloolefinmonomer, Cycloolefinmonomergemisch oder in konzentrierten Lösungen polymerisiert.

25 Im erfindungsgemäßen Verfahren wird mindestens ein polycyclisches Olefin der Formeln I, II, III, IV, V oder VI, vorzugsweise ein Cycloolefin der Formeln I oder III, worin R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷ und R⁸ gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder einen C₁-C₈-Alkylrest bedeuten, wobei gleiche Reste in den verschiedenen Formeln eine unterschiedliche Bedeutung haben können, polymerisiert.

30 Gegebenenfalls wird auch ein monocyclisches Olefin der Formel VII, worin n eine Zahl von 2 bis 10 ist, verwendet. Ein anderes Comonomer ist ein acyclisches Olefin der Formel VIII, worin R⁹, R¹⁰, R¹¹ und R¹² gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder einen C₁-C₈-Alkylrest bedeuten. Bevorzugt sind Ethylen oder Propylen.

35 Insbesondere werden Copolymeren von polycyclischen Olefinen, vorzugsweise der Formeln I und III, mit den acyclischen Oleinen VIII hergestellt.

40 Besonders bevorzugte Cycloolefine sind Norbornen und Tetracyclododecen, wobei diese durch (C₁-C₆)-Alkyl substituiert sein können. Sie werden vorzugsweise mit Ethylen copolymerisiert; besondere Bedeutung besitzen Ethylen/Norbornen-Copolymere.

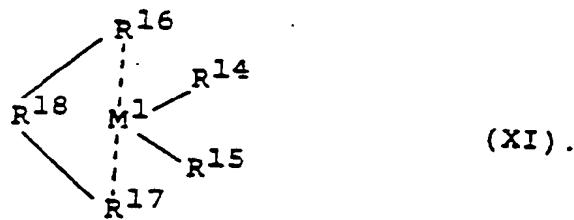
Bevorzugt werden Einbauverhältnisse der Comonomeren VII und/oder VIII in das Copolymer von 20:80 bis 80:20. Insbesondere werden Einbauverhältnisse von 40:60 bis 60:40 bevorzugt.

45 Das polycyclische Olefin (I bis VI) wird in einer Menge von 0,1 bis 99,9 Gew.-% und das monocyclische Olefin (VII) in einer Menge von 0,1 bis 99,9 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge der Monomeren, eingesetzt.

Die Konzentration des offenkettigen Olefins ergibt sich aus der Löslichkeit des offenkettigen Olefins in dem Reaktionsmedium bei gegebenem Druck und gegebener Temperatur.

50 Als polycyclische Olefine, monocyclische Olefine und offenkettige Olefine sind auch Gemische zweier oder mehrerer Olefine des jeweiligen Typs zu verstehen. Das heißt, es können neben polycyclischen Bicopolymeren auch Ter- und Multicopolymeren nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt werden. Auch Copolymeren der Cycloolefine VII mit den acyclischen Oleinen VIII lassen sich vorteilhaft nach dem beschriebenen Verfahren erhalten. Von den Cyclooleinen VII ist Cyclopenten, das substituiert sein kann, bevorzugt.

55 Der für das erfindungsgemäße Verfahren zu verwendende Katalysator besteht aus einem Aluminiumoxan und mindestens einem Metallocen (Übergangsmetallkomponente) der Formel XI

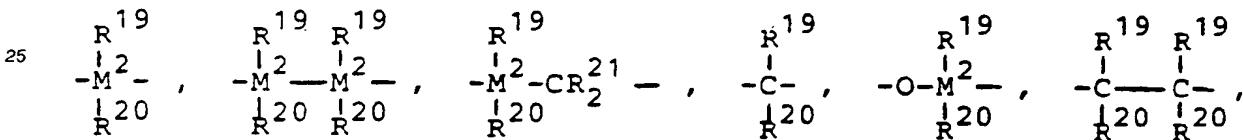


10 In Formel XI ist M¹ ein Metall aus der Gruppe Titan, Zirkon, Hafnium, Vanadium, Niob und Tantal, vorzugsweise Zirkon und Hafnium. Besonders bevorzugt wird Zirkon verwendet.

14 und R¹⁵ sind gleich oder verschieden und bedeuten ein Wasserstoffatom, eine C₁-C₁₀-, vorzugsweise C₁-C₃-Alkylgruppe, eine C₁-C₁₀-, vorzugsweise C₁-C₃-Alkoxygruppe, eine C₆-C₁₀-, vorzugsweise C₆-C₈-Arylgruppe, eine C₆-C₁₀-, vorzugsweise C₆-C₈-Aryloxygruppe, eine C₂-C₁₀-, vorzugsweise C₂-C₄-Alkenylgruppe, eine C₇-C₄₀-, vorzugsweise C₇-C₁₀-Arylalkylgruppe, eine C₇-C₄₀-, vorzugsweise C₇-C₁₂-Alkylarylgruppe, eine C₈-C₄₀-, vorzugsweise C₈-C₁₂-Arylalkenylgruppe oder ein Halogenatom, vorzugsweise Chlor.

15 Bevorzugt ist R¹⁶ Fluorenyl und R¹⁷ Cyclopentadienyl, wobei diese Reste substituiert sein können (im Fall der C₁-Symmetrie), oder beide Reste sind gleich und bedeuten (subst.) Indenyl oder substituiertes Cyclopentadienyl (meso-Form).

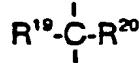
20 R¹⁸ ist eine ein- oder mehrgliedrige Brücke, welche die Reste R¹⁶ und R¹⁷ verknüpft und bedeutet vorzugsweise



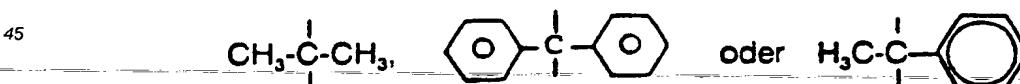
30 = BR¹⁹, = AIR¹⁹, -Ge-, -Sn-, -O-, -S-, = SO, = SO₂, = NR¹⁹,
= CO, = PR¹⁹ oder = P(O)R¹⁹, wobei R¹⁹, R²⁰ und R²¹

gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C₁-C₁₀-Alkylgruppe, eine C₁-C₁₀-Fluoralkylgruppe, eine C₆-C₁₀-Arylgruppe, eine C₁-C₁₀-Alkoxygruppe, eine C₂-C₁₀-Alkenylgruppe, eine C₇-C₄₀-Arylalkylgruppe, eine C₈-C₄₀-Arylalkenylgruppe oder eine C₇-C₄₀-Alkylarylgruppe bedeuten, oder

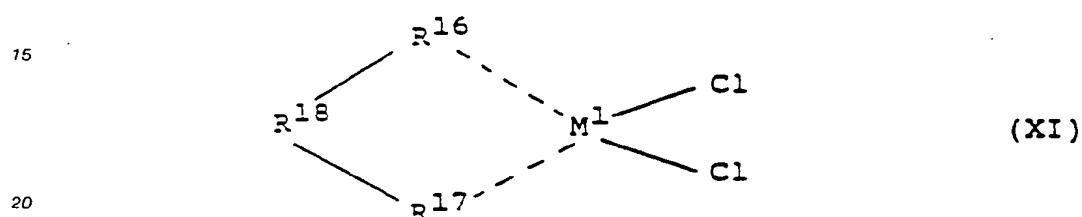
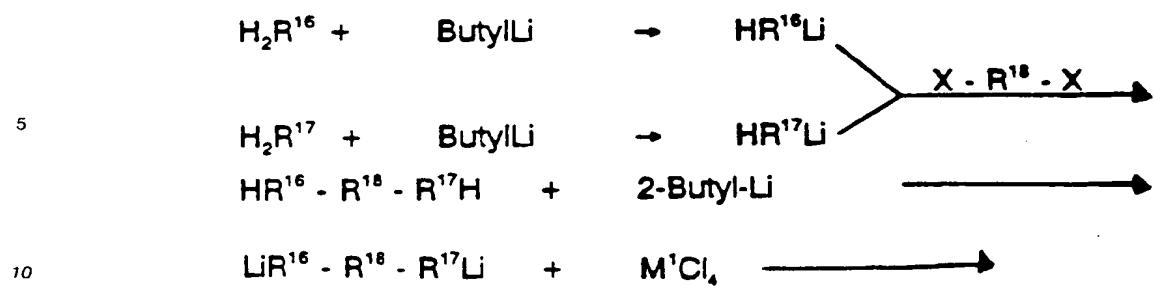
35 R¹⁹ und R²⁰ oder R¹⁹ und R²¹ bilden jeweils zusammen mit den sie verbindenden Atomen einen Ring.
Bevorzugt ist R¹⁸ ein Rest



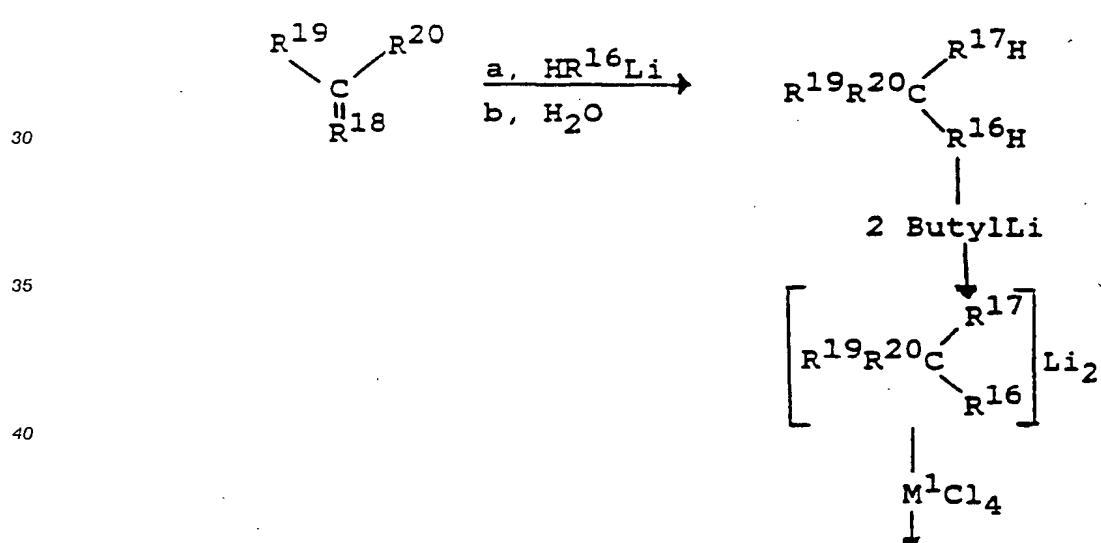
und besonders bevorzugt

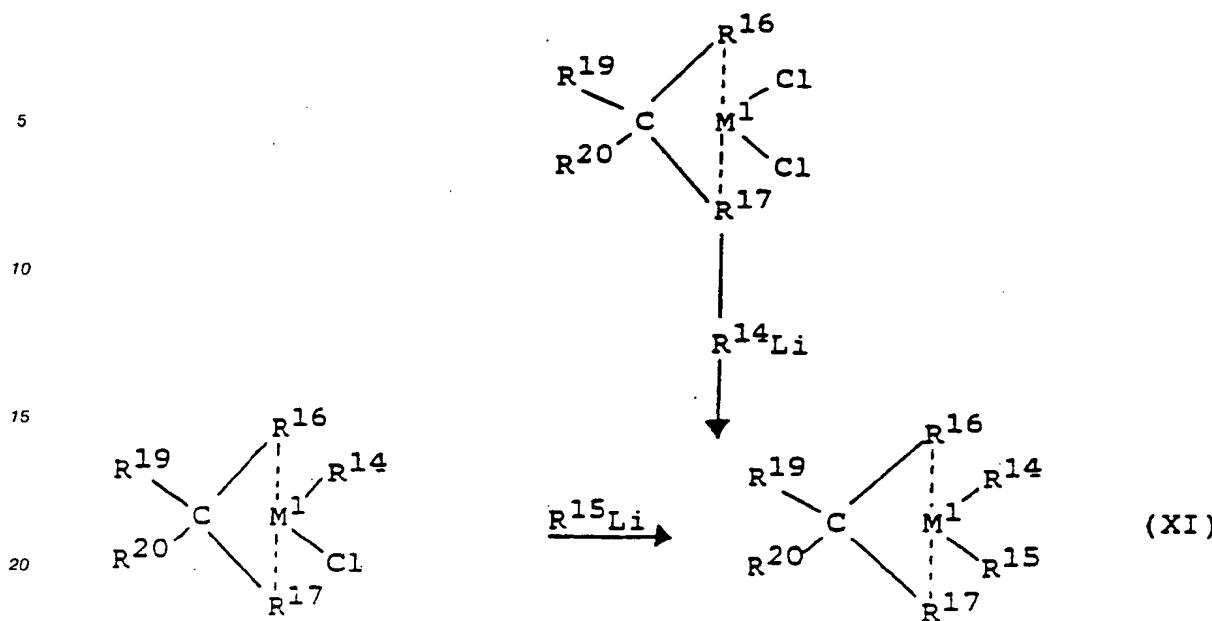


50 Von den Resten R¹⁹-M²-R²⁰ ist insbesondere Dimethylsilyl von Bedeutung.
M² ist Silizium, Germanium oder Zinn, bevorzugt Silizium oder Germanium.
Die verbrückten Metallocene können nach folgendem bekannten Reaktionsschema hergestellt werden:



oder
 $\text{H}_2\text{R}^{16} + \text{ButylLi} \rightarrow \text{HR}^{16}\text{Li}$





Das obige Reaktionsschema gilt auch für die Fälle $R^{19} = R^{20}$ und/oder $R^{14} = R^{15}$ (vgl. Journal of Organometallic Chem. 288 (1985) 63-67 und EP-A 320 762).

Von den erfindungsgemäßen Metallocenen XI, welche in dem Teil des Moleküls, der durch das Zentralatom M^1 und die Substituenten R^{16} - R^{17} gebildet wird, C_1 -Symmetrie aufweisen (d.h. dieser Molekülteil weist keinerlei höhere Symmetrieelemente auf und ist nur durch eine Drehung um 360° - einzähnige Achse - mit sich selbst zur Deckung zu bringen), sind besonders zu nennen:

30 Isopropenyl-(9-fluorenyl)(1-(3-isopropyl)cyclopentadienyl)-zirkondichlorid,
 Isopropenyl-(9-fluorenyl)(1-(3-methyl)cyclopentadienyl)-zirkondichlorid,
 Diphenylmethylen-(9-fluorenyl)(1-(3-methyl)cyclopentadienyl)-zirkondichlorid,
 Methylphenylmethylen-(9-fluorenyl)(1-(3-methyl)cyclopentadienyl)-zirkondichlorid,
 Dimethylsilyl-(9-fluorenyl)(1-(3-methyl)cyclopentadienyl)-zirkondichlorid,
 35 Diphenylsilyl-(9-fluorenyl)(1-(3-methyl)cyclopentadienyl)-zirkondichlorid,
 Diphenylmethylen-(9-fluorenyl)(1-(3-tert.-butyl)cyclopentadienyl)-zirkondichlorid und
 Isopropenyl-(9-fluorenyl)(1-(3-tert.-butyl)cyclopentadienyl)-zirkondichlorid und die entsprechenden Hafniumdichloride.

Zur Bedeutung des Begriffs C_1 -Symmetrie vgl. K. Mislow "Einführung in die Stereochemie, Verlag Chemie, 1. Auflage 1967, S. 23 f..

Von den Metallocenen, deren Molekülteil M^1 , R^{16} , R^{17} in einer meso-Form vorliegt, sind insbesondere zu nennen:

meso-Dimethylsilyl-bis(1-(3-methyl)cyclopentadienyl)-zirkondichlorid,
 meso-Dimethylsilyl-bis(1-(2,4-dimethyl)cyclopentadienyl)-zirkondichlorid,
 45 meso-Dimethylsilyl-bis(1-indenyl)-zirkondichlorid,
 meso-Diphenylsilyl-bis(1-indenyl)-zirkondichlorid,
 meso-Isopropenyl-bis(1-indenyl)-zirkondichlorid,
 meso-Diphenylmethylen-bis(1-indenyl)-zirkondichlorid,
 meso-Methylphenylmethylen-bis(1-indenyl)-zirkondichlorid,
 50 meso-Diphenylsilyl-bis(1-indenyl)-hafniumdichlorid,
 meso-Dimethylsilyl-bis(1-indenyl)-hafniumdichlorid,
 meso-1,2-Ethylen-bis(1-indenyl)-zirkondichlorid und
 meso-1,2-Ethylen-bis(1-indenyl)-hafniumdichlorid.

Meso-Form bedeutet für die Zwecke der vorliegenden Erfindung, daß man die Substituenten R^{16} und R^{17} durch eine Spiegelebene zwischen R^{16} und R^{17} , in der das Zentralatom M^1 liegt, ineinander überführen kann (vgl. K. Mislow, "Einf. in die Stereochemie", S. 83).

Allgemein bevorzugt sind Ligandsysteme (R^{16} - R^{18}), die eine unterschiedliche sterische Wechselwirkung auf die Liganden R^{14} und R^{15} ausüben können. Die Natur der Liganden R^{14} und R^{15} ist dabei ohne

Bedeutung.

Der Cokatalysator ist (bevorzugt) ein Aluminoxan der Formel IX und/oder der Formel X. In diesen Formeln können die Reste R^{13} gleich oder verschieden sein und bedeuten eine C_1 - C_6 -Alkylgruppe, vorzugsweise Methyl, Ethyl oder Isobutyl, Butyl oder Neopentyl, oder Phenyl oder Benzyl. Besonders bevorzugt ist Methyl. n ist eine ganze Zahl von 0 bis 50, bevorzugt 5 bis 40.

Das Aluminoxan kann auf verschiedene Arten nach bekannten Verfahren hergestellt werden. Eine der Methoden ist beispielsweise, daß eine Aluminiumkohlenwasserstoffverbindung und/oder eine Hydridoaluminiumkohlenwasserstoffverbindung mit Wasser (gasförmig, fest, flüssig oder gebunden - beispielsweise als Kristallwasser) in einem inerten Lösungsmittel (wie z.B. Toluol) umgesetzt wird. Zur Herstellung eines Aluminoxans mit verschiedenen Alkylgruppen R^{13} werden entsprechend der gewünschten Zusammensetzung zwei verschiedene Aluminiumtrialkyle ($AlR_3 + AlR'_3$) mit Wasser umgesetzt (vgl. S. Pasynkiewicz, *Polyhedron* 9 (1990) 429 und EP-A 302 424).

Die genaue Struktur der Aluminoxane ist nicht bekannt.

Unabhängig von der Art der Herstellung ist allen Aluminoxanlösungen ein wechselnder Gehalt an nicht umgesetzter Aluminiumausgangsverbindung, die in freier Form oder als Addukt vorliegt, gemeinsam.

Es ist möglich, das Metallocen vor dem Einsatz in der Polymerisationsreaktion mit einem Aluminoxan der Formel (IX) und/oder (X) vorzuaktivieren. Dadurch wird die Polymerisationsaktivität deutlich erhöht.

Die Voraktivierung der Übergangsmetallverbindung wird in Lösung vorgenommen. Bevorzugt wird dabei das Metallocen in einer Lösung des Aluminoxans in einem inerten Kohlenwasserstoff aufgelöst. Als inerter Kohlenwasserstoff eignet sich ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoff. Bevorzugt wird Toluol verwendet.

Die Konzentration des Aluminoxans in der Lösung liegt im Bereich von ca. 1 Gew.-% bis zur Sättigungsgrenze, vorzugsweise von 5 bis 30 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtlösung. Das Metallocen kann in der gleichen Konzentration eingesetzt werden, vorzugsweise wird es jedoch in einer Menge von 10^{-4} - 1 mol pro mol Aluminoxan eingesetzt. Die Voraktivierungszeit beträgt 5 Minuten bis 60 Stunden, vorzugsweise 5 bis 60 Minuten. Man arbeitet bei einer Temperatur von -78 °C bis 100 °C, vorzugsweise 0 bis 70 °C.

Das Metallocen kann auch vorpolymerisiert oder auf einen Träger aufgebracht werden. Zur Vorpolymerisation wird bevorzugt das (oder eines der) in der Polymerisation eingesetzte(n) Olefin(e) verwendet.

Geeignete Träger sind beispielsweise Silikagele, Aluminiumoxide, festes Aluminoxan oder andere anorganische Trägermaterialien. Ein geeignetes Trägermaterial ist auch ein Polyolefinpulver in feinverteilter Form.

Eine weitere mögliche Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß man an Stelle oder neben eines Aluminoxans eine salzartige Verbindung der Formel $R_xNH_4-xBR'4$ oder der Formel $R_3PHBR'4$ als Cokatalysator verwendet. Dabei sind $x = 1, 2$ oder 3 , $R =$ Alkyl oder Aryl, gleich oder verschieden, und $R' =$ Aryl, das auch fluoriert oder teilfluoriert sein kann. In diesem Fall besteht der Katalysator aus dem Reaktionsprodukt eines Metallocens mit einer der genannten Verbindungen (vgl. EP-A 277 004).

Falls dem Reaktionsgemisch Lösemittel zugesetzt wird, dann handelt es sich um gebräuchliche inerte Lösemittel wie z.B. aliphatische oder cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe, Benzin- bzw. hydrierte Dieselölfraktionen oder Toluol.

Die Metallocenverbindung wird in einer Konzentration, bezogen auf das Übergangsmetall, von 10^{-3} bis 10^{-8} , vorzugsweise 10^{-4} bis 10^{-7} mol Übergangsmetall pro dm^3 Reaktorvolumen angewendet. Das Aluminoxan wird in einer Konzentration von 10^{-4} bis 10^{-1} , vorzugsweise 10^{-4} bis $2 \cdot 10^{-2}$ mol pro dm^3 Reaktorvolumen verwendet, bezogen auf den Gehalt an Aluminium. Prinzipiell sind aber auch höhere Konzentrationen möglich.

Bei der Herstellung von Copolymerisaten kann die Variation der Molverhältnisse des polycyclischen Olefins zum eingesetzten offenkettigen Olefin in einem weiten Bereich erfolgen. Bevorzugt werden molare Verhältnisse von 3:1 bis 100:1 Cycloolefin zu offenkettigem Olefin eingesetzt. Durch die Wahl der Polymerisationstemperatur, durch die Konzentration der Katalysatorkomponenten und das eingesetzte Molverhältnis bzw. den Druck des gasförmigen, offenkettigen Olefins läßt sich die Einbaurate an Comonomer beinahe beliebig steuern. Bevorzugt werden Einbauraten zwischen 20 und 80 Mol-% der cyclischen Komponenten und besonders bevorzugt werden Einbauraten zwischen 40 und 60 Mol-% der cyclischen Komponenten.

Die mittlere Molmasse des gebildeten Copolymers läßt sich durch Wasserstoff-Dosierung, Variation der Katalysatorkonzentration oder Variation der Temperatur in bekannter Weise steuern.

Die Polydispersität M_w/M_n der Copolymeren ist mit Werten zwischen 2,0 - 3,5 recht eng. Dadurch resultiert ein Eigenschaftsbild der Polymerisate, das diese für das Spritzgießen besonders geeignet macht.

Weiterhin wurde anhand von NMR-Spektren festgestellt, daß sich diese Cycloolefincopolymere auch in ihrer Mikrostruktur deutlich von denen unterscheiden, die mit herkömmlichen Metallocenkatalysatoren hergestellt worden sind (vgl. Fig. 1). Dieser Unterschied könnte damit erklärt werden, daß die erfundungsgemäßen Katalysatoren aufgrund ihrer speziellen Symmetrie alternierend polymerisieren. Nach heutigem 5 Kenntnisstand ist anzunehmen, daß die erfundungsgemäßen Cycloolefincopolymere alternierende Cycloolefinsequenzen enthalten, die eine strukturelle Differenzierbarkeit nach NMR ermöglichen (vgl. Figur 1).

Die erfundungsgemäß hergestellten Materialien eignen sich besonders zur Herstellung von Extrusionsteilen wie Folien, Schläuchen, Rohren, Stangen und Fasern als auch zur Herstellung von Spritzgußartikeln beliebiger Form und Größe.

10 Eine wichtige Eigenschaft der erfundungsgemäßen Materialien ist ihre Transparenz. Dadurch kommt besonders den optischen Anwendungen der extrudierten oder spritzgegossenen Teile aus diesen Materialien eine große Bedeutung zu. Der mit einem Abbe-Refraktometer und Mischlicht bestimmte Brechungsindex der in den nachfolgenden Beispielen beschriebenen Reaktionsprodukte liegt im Bereich zwischen 1,520 und 1,555. Nach dem der Brechungsindex sehr nahe an dem von Kronglas ($n = 1,51$) liegt, können die 15 erfundungsgemäßen Produkte als Glasersatz verschiedene Anwendungen finden wie beispielsweise Linsen, Prismen, Trägerplatten und -folien für optische Datenspeicher, für Videoplatten, für Compact Disks, als Deck- und Fokussierscheiben für Solarzellen, als Deck- und Streuscheiben für Leistungsoptiken, als Lichtwellenleiter in der Form von Fasern oder Folien.

Die erfundungsgemäß Polymeren sind auch für die Herstellung von Polymerlegierungen einsetzbar.

20 Die Legierungen können in der Schmelze oder in Lösung hergestellt werden. Die Legierungen weisen jeweils eine für bestimmte Anwendungen günstige Eigenschaftskombination der Komponenten auf. Für Legierungen mit den erfundungsgemäßen Polymeren sind folgende Polymere einsetzbar: Polyethylen, Polypropylen, (Ethylen-Propylen)-Copolymere, Polybutylen, Poly-(4-methyl-1-penten), Polyisopren, Polyisobutylen, Naturkautschuk, Poly(methylmethacrylat), weitere Polymethacrylate, Polyacrylate, 25 (Acrylat-Methacrylat)-Copolymere, Polystyrol, (Styrol-Acrylnitril)-Copolymere, Bisphenol-A-Polycarbonat, weitere Polycarbonate, aromatische Polyestercarbonate, Polyethylenterephthalat, Polybutylenterephthalat, amorphe Polyarylate, Nylon-6, Nylon-66, weitere Polyamide, Polyaramide, Polyetherketone, Polyoxymethylene, Polyoxyethylen, Polyurethane, Polysulfone, Polyethersulfone, Polyvinylidenfluorid.

Die in den folgenden Beispielen angegebenen Glastemperaturen (T_g) wurden mittels DSC (Differential 30 Scanning Calorimetry) bei einer Aufheizrate von 20 °C/min bestimmt. Die angegebenen Viskositätszahlen wurden gemäß DIN 53 728 ermittelt.

Beispiel 1

35 Ein 1,5-dm³-Reaktor wurde mit Ethylen gefüllt und mit 600 cm³ einer 85 gewichtsprozentigen Lösung von Norbornen in Toluol gefüllt. Durch mehrfaches Aufdrücken von Ethylen (6 bar) wurde die Lösung mit Ethylen gesättigt. Es wurde ein Druck von 0,5 bar (Überdruck) eingestellt, 5 cm³ toluolische Methylaluminoxanlösung (10,1 Gew.-% Methylaluminoxan der Molmasse 1300 g/Mol nach kryoskopischer Bestimmung) in den Reaktor gegeben und 15 min bei 70 °C gerührt. Eine Lösung von 10 mg Isopropylen-(9-fluorenyl)(1-40 (3-methyl)-cyclopentadienyl)zirkondichlorid in 5 cm³ toluolischer Methylaluminoxanlösung wurde nach 15 minütiger Voraktivierung zugegeben. (Zur Molekulargewichtsregelung kann Wasserstoff vor der Katalysatorkugel zugegeben werden).

Unter Rühren (750 UPM) wurde eine Stunde bei 70 °C polymerisiert, wobei der Ethylendruck durch Nachdosieren bei 0,5 bar gehalten wurde.

45 Die Reaktionslösung wurde in ein Gefäß abgelassen und schnell in 5 dm³ Aceton eingetropft, 10 min gerührt und anschließend filtriert.

Der erhaltene Feststoff wurde mehrfach mit 10 %iger Salzsäure und Aceton im Wechsel gewaschen. Es wurde neutral gewaschen und nochmals mit Aceton gerührt. Das erneut filtrierte Polymer wurde bei 80 °C und einem Druck von 0,2 bar 15 Stunden getrocknet.

50 Es wurden 18 g eines farblosen Polymers erhalten. Es wurde eine Viskositätszahl von 32 cm³/g und eine Glastemperatur (T_g) von 145 °C gemessen. Das Norbornen/Ethylen-Einbauverhältnis ist gemäß NMR-Spektrum ca. 50 Mol-% Norbornen zu 50 Mol-% Ethylen.

Beispiele 2 bis 6

55 Die Polymerisationen wurden analog Beispiel 1 durchgeführt, wobei die Ethylenüberdrücke gemäß Tabelle 1 variiert wurden.

Tabelle 1

Bsp. Nr.	Menge Katalysator (mg)	Überdruck Ethylen (bar)	Reaktionszeit (min)	Ausbeute (g)	VZ (cm ³ /g)	Tg (°C)
1	10	0,5	15	18	32	145
2	11	1	60	11	47	146
3	10	2	15	44	55	140
4	5	4	15	50	79*	132
5	10	6	30	29	96*	120
6	0,7	10	45	10	144	93

* gemessen in o-Dichlorbenzol

Beispiele 7 bis 9

Die Polymerisationen wurden analog Beispiel 1 durchgeführt, wobei einige, in Tabelle 2 zusammengefaßte Bedingungen geändert wurden.

Tabelle 2

Bsp. Nr.	Menge Katalysator (mg)	Überdruck Ethylen (bar)	Reaktionszeit (min)	Reaktionstemp. (°C)	Ausbeute (g)	Tg (°C)
7	61	0,5	60	40	7	144
8	61	1	60	40	9	133
9	120	0	30	25	17	139

Vergleichsbeispiele 10 bis 16

Die Polymerisationen wurden analog Beispiel 1 durchgeführt. Das eingesetzte Metallocen war Isopropyliden-(9-fluorenyl)(cyclopentadienyl)zirkondichlorid. Dieses Metallocen entspricht nicht den erfindungsgemäßen Anforderungen an die Symmetrie im Molekülteil, der durch M¹ und R¹⁶-R¹⁷ gebildet wird, da hier weitere Symmetrieelemente, wie z.B. vertikale Spiegelebene, auftreten. Es wurden die in Tabelle 3 aufgeführten Reaktionsbedingungen gewählt.

Tabelle 3

Bsp. Nr.	Menge Metallocen (mg)	Überdruck Ethylen (bar)	Reaktionszeit (min)	Ausbeute (g)	VZ (cm ³ /g)	Tg (°C)
10	1	0,5	60	44	110	200
11	1	1	60	39	93	192
12	0,5	2	60	29	117	180
13	10	3	60	21	132	162
14	1	6	15	43	130	153
15	2	6	10	29	124	151
16	10	10	30	22	118	119

Beispiel 19

Die Polymerisation erfolgte gemäß Beispiel 1. Es wurde eine 85 gewichtsprozentige Lösung von Tetracyclododecen in Toluol eingesetzt und mit 1 mg Isopropyliden-(9-fluorenyl)-(1-(3-methyl)-cyclopentadienyl)-zirkondichlorid bei 70 °C und 10 bar Ethylenüberdruck eine Stunde polymerisiert.

Es wurden 3,2 g Copolymer erhalten. Die Glastemperatur betrug 159 °C.

Beispiel 20

5 Anstatt einer Norbornenlösung wurde flüssiges Norbornen eingesetzt und bei 0,5 bar Ethylendruck wurde mit 10 mg meso-Dimethylsilyl-bis(1-(2,4-dimethyl)cyclopentadienyl)-zirkondichlorid polymerisiert. Es wurden 5,6 g Copolymer erhalten. Die Glastemperatur betrug 102 °C.

Beispiel 21

10 Von den nach Beispiel 1 bis 6 erhaltenen Polymeren wurden in einer Filmpresse aus je 3 g Polymer bei 300 °C Platten gepreßt (Durchmesser 6 cm). Anschließend wurde sofort in kaltem Wasser abgeschreckt. Proben dieser Preßplatten wurden erneut in der DSC untersucht. Die beim ersten Aufheizen gefundenen Glastemperaturen (Tg), Rekristallisationstemperaturen (Ter) und Schmelztemperaturen (Tm) sind in Tabelle 15 4 aufgeführt.

Tabelle 4

Polymer gemäß Beispiel	Tg/ °C	Ter/ °C	Tm/ °C
1	143	-	244
2	140	214	258
3	136	216	271
4	130	226	276
5	118	211	264
6	108	167	235

30 Beispiel 22

Die Polymerisation erfolgte analog Beispiel 1. Es wurde eine 85 gew.-%ige Lösung von Tetracyclododecen in Toluol eingesetzt und mit 10 mg Methylphenylmethylen-(9-fluorenyl)[1-(3-methyl)cyclopentadienyl]zirkondichlorid bei 70 °C und 1 bar Ethylen druck (Überdruck) eine Stunde polymerisiert. Es wurden 18,2 g Copolymer erhalten. Eine Probe wurde unter Stickstoff bei 350 °C geschmolzen und anschließend abgeschreckt. Es wurde eine Glastemperatur von 192 °C, eine Kristallisationstemperatur von 253 °C und eine Schmelztemperatur von 335 °C gemessen.

40 Beispiel 23

Die Polymerisation wurde analog Beispiel 1 ausgeführt. Es wurden 500 cm³ 5-Methylnorborn-2-en eingesetzt und mit 2 mg Isopropenyl-(9-fluorenyl)[1-(3-methyl)cyclopentadienyl]zirkondichlorid und 60 ml Methylaluminoxan zwei Stunden bei 70 °C und 4 bar Ethylen druck (Überdruck) polymerisiert. Es wurden 21,3 g Polymer erhalten. Die Lösungsviskosität betrug 104 cm³/g und die Glastemperatur betrug 117 °C. In der DSC konnte keine Kristallisation und keine Schmelztemperatur gefunden werden. Laut ¹³C-NMR sind 41 Mol-% 5-Methylnorbornen im Copolymer enthalten.

Beispiel 24

50 Es wurde analog Beispiel 1 polymerisiert. Es wurden 12 mg Isopropenyl-(9-fluorenyl)-[1-(3-isopropyl)cyclopentadienyl]zirkondichlorid eingesetzt und eine Stunde bei 40 °C und 3 bar Ethylenüberdruck polymerisiert. Es wurden 17,9 g Polymer erhalten. Die Schmelztemperatur betrug 286 °C.

55 Beispiel 25

Die Polymerisation wurde analog Beispiel 5 durchgeführt. Es wurden 5 mg Diphenylmethylen-(9-fluorenyl)-[1-(3-methyl)cyclopentadienyl]zirkondichlorid eingesetzt. Es wurden 43 g Polymer erhalten. Die Glastemperatur betrug 124 °C und die Schmelztemperatur 275 °C.

Erläuterungen zu den Abbildungen:

Fig. 1 zeigt die ^{13}C -NMR-Spektren der Polymere, die gemäß Beispiel 1 (erfindungsgemäßer Metallocenkatalysator mit C_1 -Symmetrie in dem Teil des Metallocenmoleküls, der durch M^1 und $\text{R}^{16}\text{-R}^{17}$ gebildet wird) und Beispiel 14 (herkömmlicher Metallocenkatalysator; vgl. die Ausführungen zu den Vergleichsbeispielen 10 bis 16) erhalten wurden. Die Unterschiede in der Mikrostruktur sind deutlich zu erkennen.

Fig. 2 zeigt den unterschiedlichen Verlauf der Abhängigkeit der Glastemperatur (T_g) vom Ethylendruck bei der Verwendung von

- a) herkömmlichen Metallocenkatalysatoren ohne C_1 -Symmetrie bzw. keine meso-Form im genannten Molekülteil des Metallocens (obere Kurve, aufgenommen mit den Daten gemäß Tabelle 3) und
- b) bei der Verwendung von erfindungsgemäßen Metallocenkatalysatoren (untere Kurve, aufgenommen mit den Daten gemäß Tabelle 1).

Neben den stark unterschiedlichen Kurvenverläufen, ist insbesondere die weitaus geringere Abhängigkeit der Glastemperatur (T_g) des erhaltenen Copolymers vom Ethylendruck (Veränderung der Reaktionsparameter) bei Verwendung der erfindungsgemäßen Metallocenkatalysatoren hervorzuheben. Dieser geringere Einfluß der Reaktionsparameter auf das Reaktionsprodukt führt zwangsläufig zu chemisch einheitlichen Copolymeren.

Patentansprüche

20 1. Verfahren zur Herstellung eines Cycloolefincopolymers durch Polymerisation von 0,1 bis 99,9 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Monomeren, mindestens eines Monomers der Formeln I, II, III, IV, V oder VI

25

30

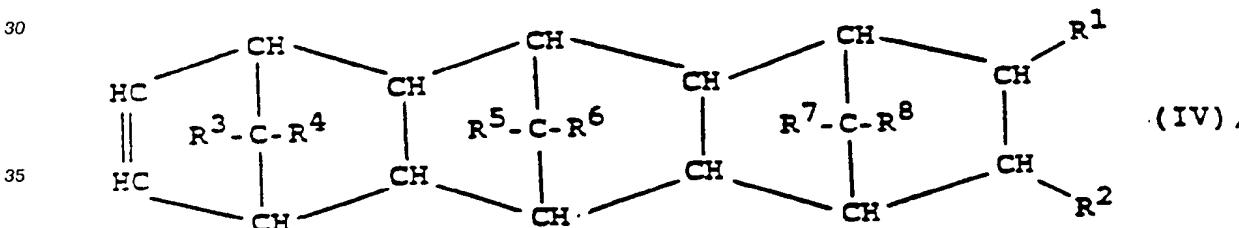
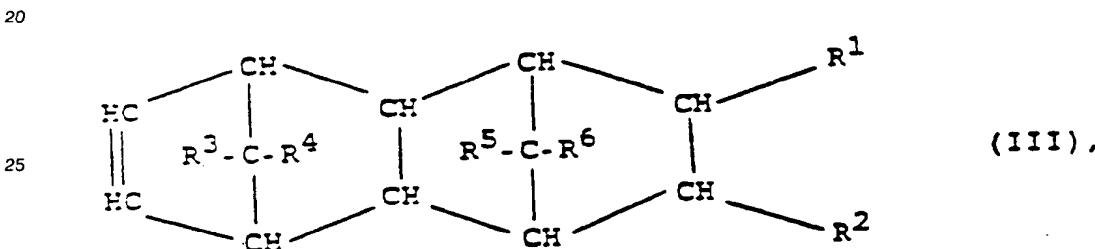
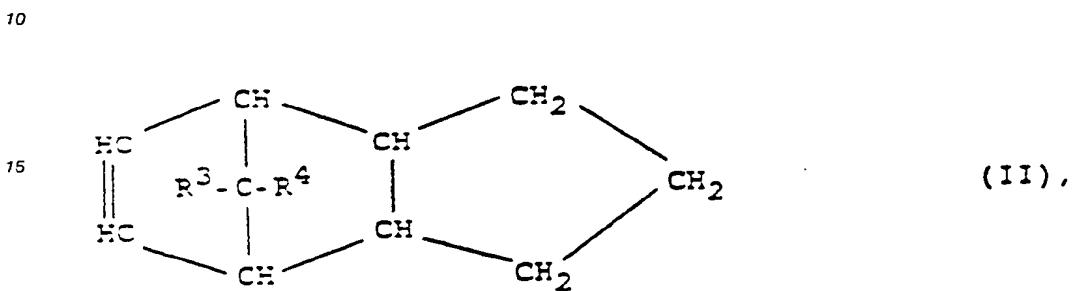
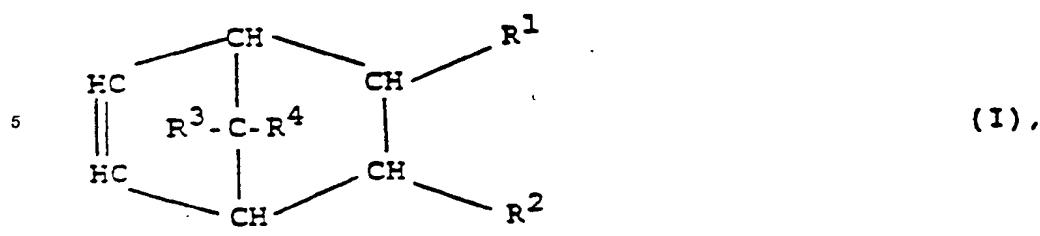
35

40

45

50

55

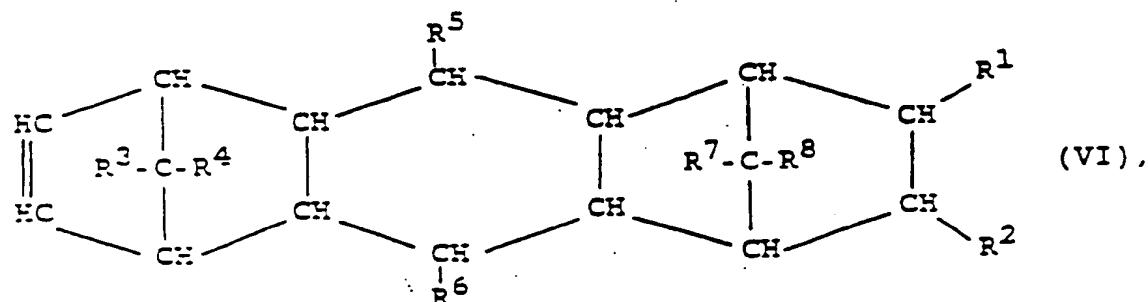
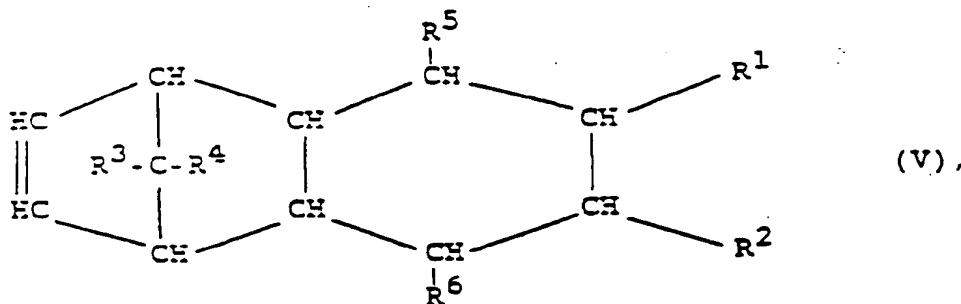


40

45

50

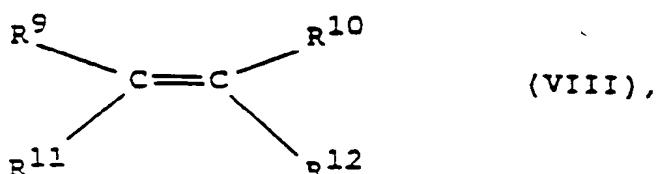
55



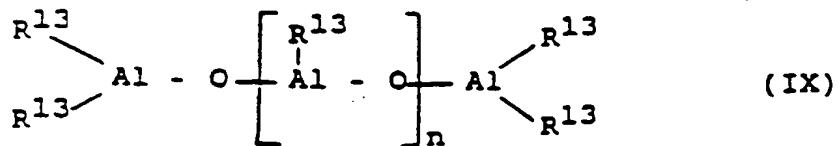
worin R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷ und R⁸ gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, einen C₆-C₁₆-Aryl- oder einen C₁-C₈-Alkylrest bedeuten, wobei gleiche Reste in den verschiedenen Formeln eine unterschiedliche Bedeutung haben können,
0 bis 99,9 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Monomeren, eines Cycloolefins der Formel VII



worin n eine Zahl von 2 bis 10 ist, und
0 bis 99,9 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Monomeren, mindestens eines acyclischen
40 Olefins der Formel VIII



worin R⁹, R¹⁰, R¹¹ und R¹² gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder einen C₁-C₈-Alkylrest bedeuten, bei Temperaturen von -78 bis 150°C und einem Druck von 0,01 bis 64 bar, in
Gegenwart eines Katalysators, welcher aus einem Aluminoxan der Formel IX



für den linearen Typ und/oder der Formel X

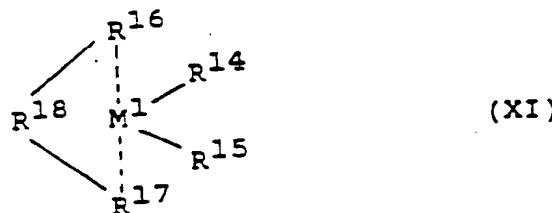
5



10 für den cyclischen Typ, wobei in den Formeln IX und X die Reste R¹³ gleich oder verschieden sind und eine C₁-C₆-Alkylgruppe oder Phenyl oder Benzyl bedeuten und n eine ganze Zahl von 0 bis 50 ist, und einem Metallocen der Formel XI

15

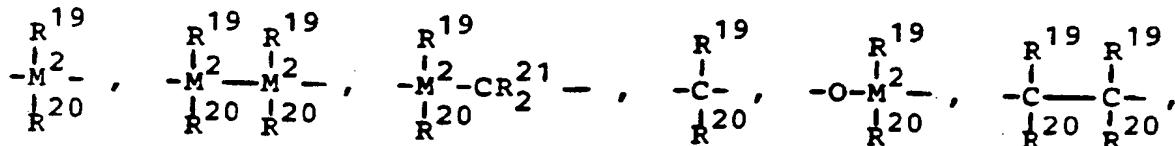
20



besteht, worin

25 M¹ Titan, Zirkon, Hafnium, Vanadium, Niob oder Tantal ist, R¹⁴ und R¹⁵ gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C₁-C₁₀-Alkylgruppe, eine C₁-C₁₀-Alkoxygruppe, eine C₆-C₁₀-Arylgruppe, eine C₆-C₁₀-Arylorygruppe, eine C₂-C₁₀-Alkenylgruppe, eine C₇-C₄₀-Arylalkylgruppe, eine C₇-C₄₀-Alkylarylgruppe oder eine C₈-C₄₀-Arylalkenylgruppe bedeuten, 30 R¹⁶ und R¹⁷ gleich oder verschieden sind und einen ein- oder mehrkernigen Kohlenwasserstoffrest, welcher mit dem Zentralatom M¹ eine Sandwichstruktur bilden kann, bedeuten, R¹⁸

40



45 gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C₁-C₁₀-Alkylgruppe, eine C₁-C₁₀-Fluoralkylgruppe, eine C₆-C₁₀-Fluorarylgruppe, eine C₆-C₁₀-Arylgruppe, eine C₁-C₁₀-Alkoxygruppe, eine C₂-C₁₀-Alkenylgruppe, eine C₇-C₄₀-Arylalkylgruppe, eine C₈-C₄₀-Arylalkenylgruppe oder eine C₇-C₄₀-Alkylarylgruppe bedeuten oder R¹⁹ und R²⁰ oder R¹⁹ und R²¹ jeweils mit den sie verbindenden Atomen einen Ring bilden, und

50 M² Silizium, Germanium oder Zinn ist, dadurch gekennzeichnet, daß der Teil des Metallocenmoleküls, der durch M¹ und die Substituenten R¹⁶-R¹⁷ gebildet wird, C₁-Symmetrie aufweist oder, falls R¹⁶ und R¹⁷ gleich sind, in der meso-Form vorliegt.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß im flüssigen Cycloolefinmonomer, Cycloolefinmonomergemisch oder in konzentrierten Lösungen polymerisiert wird.
- 55 3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Metallocen der Formel XI Isopropyl-(9-fluorenyl)(1-(3-isopropyl)cyclopentadienyl)-zirkondichlorid, Isopropyl-(9-fluorenyl)(1-(3-methyl)cyclopentadienyl)-zirkondichlorid, Diphenylmethylen-(9-fluorenyl)(1-(3-methyl)cyclopentadienyl)-zirkondichlorid, Methylphenylmethylen-(9-fluorenyl)(1-(3-methyl)cyclopentadienyl)-zirkondichlorid,

Dimethylsilyl-(9-fluorenyl)(1-(3-methyl)cyclopentadienyl)-zirkondichlorid, Diphenylsilyl-(9-fluorenyl)(1-(3-methyl)cyclopentadienyl)-zirkondichlorid, Diphenylmethylen-(9-fluorenyl)(1-(3-tert.-butyl)cyclopentadienyl)-zirkondichlorid, Isopropylen-(9-fluorenyl)(1-(3-tert.-butyl)cyclopentadienyl)-zirkondichlorid oder ein entsprechendes Hafniumdichlorid verwendet wird.

5 4. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Metallocen der Formel XI meso-Dimethylsilyl-bis(1-(3-methyl)cyclopentadienyl)-zirkondichlorid, meso-Dimethylsilyl-bis(1-(2,4-dimethyl)cyclopentadienyl)-zirkondichlorid, meso-Dimethylsilyl-bis(1-indenyl)-zirkondichlorid, meso-Diphenylsilyl-bis(1-indenyl)-zirkondichlorid, meso-Isopropylen-bis(1-indenyl)-zirkondichlorid, meso-Diphenylmethylen-bis(1-indenyl)-zirkondichlorid, meso-Methylphenylmethylen-bis(1-indenyl)-zirkondichlorid, meso-Diphenylsilyl-bis(1-indenyl)-hafniumdichlorid, meso-1,2-Ethylen-bis(1-indenyl)-zirkondichlorid oder meso-1,2-Ethylen-bis(1-indenyl)-hafniumdichlorid verwendet wird.

10 5. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das polycyclische Olefin Norbornen oder Tetracyclododecen ist.

15 6. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß ein Copolymer aus Norbornen und Ethylen hergestellt wird.

20 7. Cycloolefincopolymer, herstellbar nach dem Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6.

25

30

35

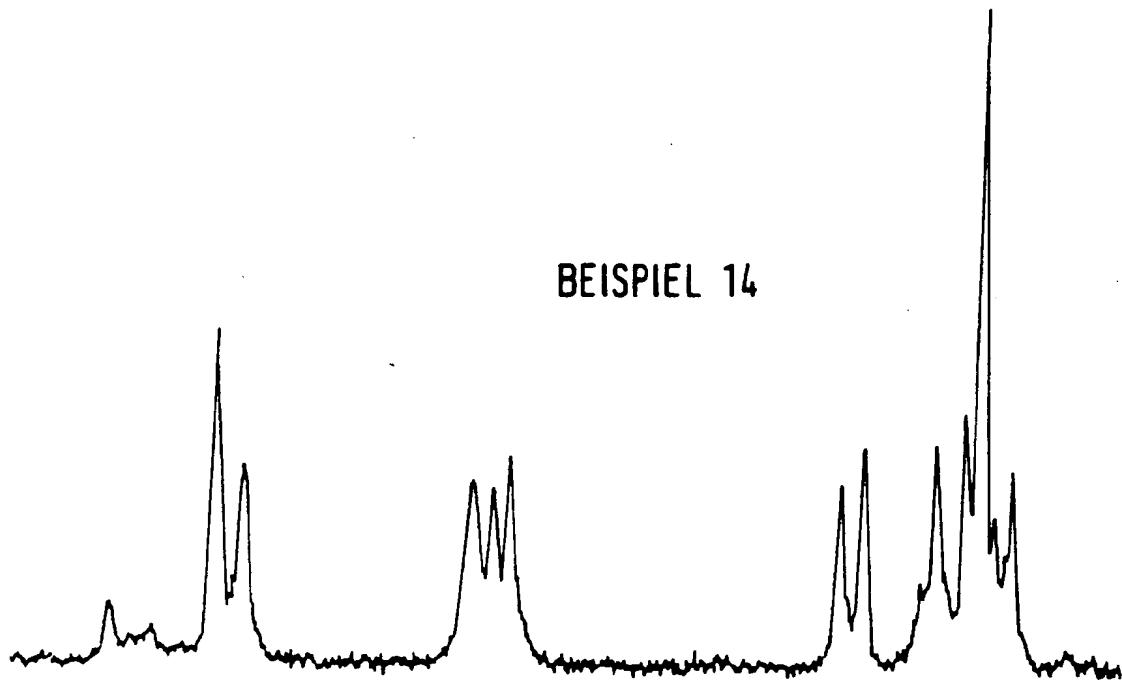
40

45

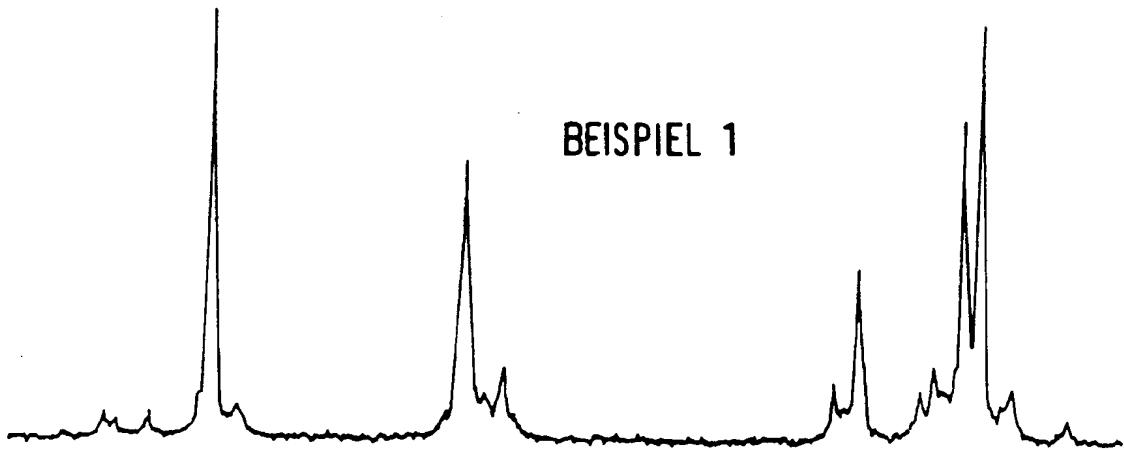
50

55

BEISPIEL 14

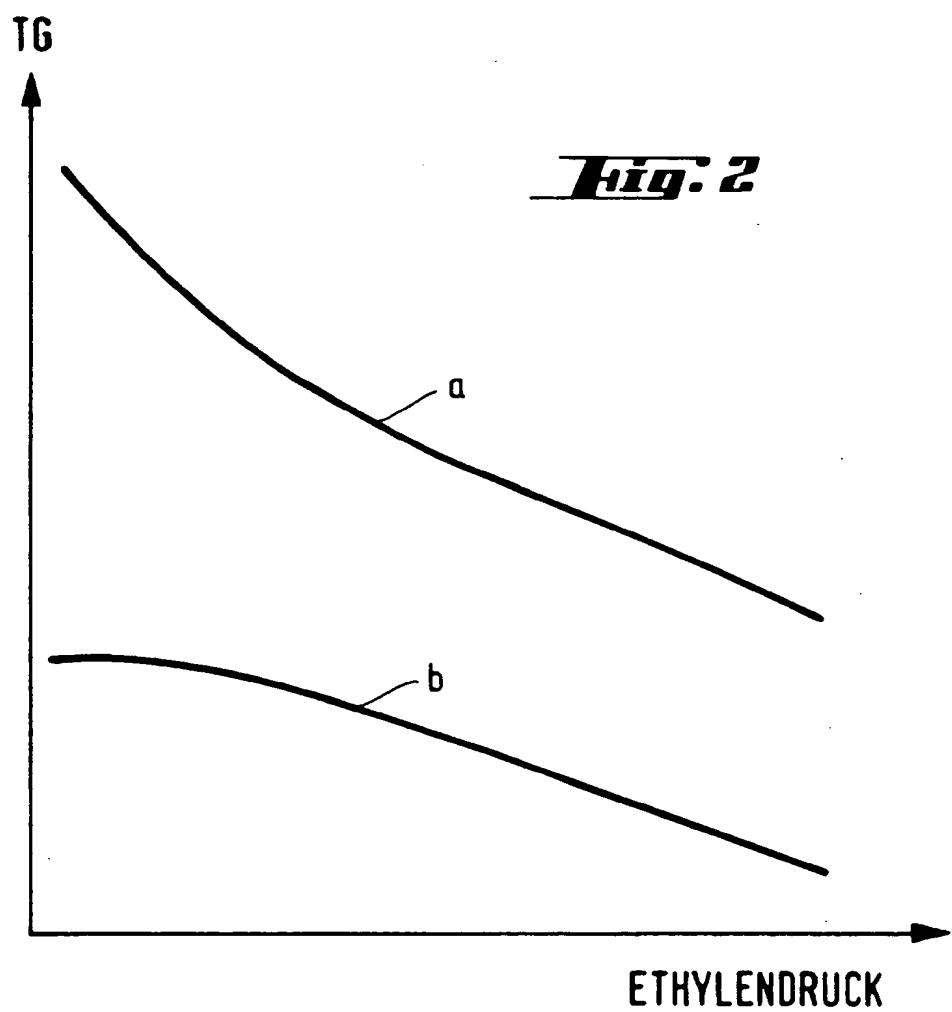


BEISPIEL 1



ppm

Fig. 1





Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 92 10 3538

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE									
Kategorie	Kenzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrift Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 5)						
X	EP-A-0 407 870 (HOECHST) *Patentansprüche* * Seite 10, Zeile 15 - Zeile 36 * ---	1-7	C08F232/08						
D, X	EP-A-0 283 164 (MITSUI PETROCHEMICAL INDUSTRIES) *Patentansprüche* * Seite 19, Zeile 30 - Seite 21, Zeile 37; Beispiel 1 * ---	1-7							
D, X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 11, no. 60 (C-405)(2507) 24. Februar 1987 & JP-A-61 221 206 (MITSUI PETROCHEMICAL INDUSTRIES) 1. Oktober 1986 * Zusammenfassung * ---	1, 2, 5-7							
X	DE-A-3 835 044 (HOECHST) * Anspruch 4 * -----	1, 2, 5-7							
RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int. Cl. 5)									
C08F									
<p>Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt</p> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 33%;">Recherchenort</td> <td style="width: 33%;">Abschließendatum der Recherche</td> <td style="width: 34%;">Praktik</td> </tr> <tr> <td>DEN HAAG</td> <td>11 JUNI 1992</td> <td>ANDRIOLLO G. R.</td> </tr> </table>				Recherchenort	Abschließendatum der Recherche	Praktik	DEN HAAG	11 JUNI 1992	ANDRIOLLO G. R.
Recherchenort	Abschließendatum der Recherche	Praktik							
DEN HAAG	11 JUNI 1992	ANDRIOLLO G. R.							
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument							

THIS PAGE BLANK (USPTO)